

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Juli 2003 (17.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/058351 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G03G 9/08, 9/09,  
B41M 3/12, G03G 13/01

STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim an der Brenz  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14262

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULTHEIS, Bernd  
[DE/DE]; Silvaner Weg 2, 55270 Schwabenheim (DE).  
KRAUSE, Cora [DE/DE]; Weinstrasse 16, 76835 Bur-  
rweiler (DE). HENZE, Inka [DE/DE]; Osterstrasse 22a,  
55288 Udenheim (DE). ENGELMANN, Harry [DE/DE];  
Eisenacher Strasse 12, 55218 Ingelheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Dezember 2002 (14.12.2002)

(74) Anwalt: FLECK, Hermann-Josef; Klingengasse 2,  
71665 Vaiingen/Enz (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:  
102 00 412.9 8. Januar 2002 (08.01.2002) DE  
202 00 229.2 8. Januar 2002 (08.01.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CERAMIC TONER FOR ELECTRO-PHOTOGRAPHIC PRINTING

(54) Bezeichnung: KERAMISCHER TONER FÜR ELEKTROFOTOGRAFISCHEN DRUCK

(57) Abstract: The invention relates to a ceramic toner which is transferable to a high-temperature resistant glass, glass ceramic or ceramic substrate by means of electrophotographic printing and which can be fired in a subsequent temperature process, containing colour pigment particles in addition to special glass flow particles. According to the invention, said ceramic toner is provided with a thermoplastic synthetic matrix which melts in a homogeneous manner on the substrate within a temperature range of 100 °C - 400 °C and which, within the temperature range of 300 °C - 500 °C, vaporises in an almost residue-free manner and/or decomposes in order to obtain a toner which can be transferred especially in a direct printing mode and which has almost no synthetic matrix residue after firing.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen keramischen Toner, der mittels elektrofotographischem Druck auf ein Glas-, Glaskeramik- oder Keramik-Substrat hoher Temperaturbeständigkeit übertragbar und in einem anschließenden Temperaturprozess einbrennbar ist und der neben speziellen Glasfluss-Partikeln auch Farbpigment-Partikel enthält. Ist nach der Erfindung vorgesehen, dass er eine thermoplastische Kunststoff-Matrix aufweist, die im Temperaturbereich von 100 °C bis 400 °C homogen auf das Substrat aufschmilzt und im Temperaturbereich ab 300 °C bis 500 °C nahezu rückstandslos verdampft und/oder sich zersetzt, dann wird ein Toner erhalten, der insbesondere im direkten Druck übertragen werden kann und nach dem Einbrennen nahezu keine Rückstände der Kunststoff-Matrix aufweist.

**WO 03/058351 A1**

**BEST AVAILABLE COPY**



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Keramischer Toner für elektrofotographischen Druck

Die Erfindung betrifft einen keramischen Toner, der mittels elektrofotografischem Druck auf ein Glas-, Glaskeramik- oder Keramik-Substrat hoher Temperaturbeständigkeit übertragbar und in einem anschließenden Temperaturprozess einbrennbar ist und der neben Glasfluss-Partikel auch Farbpigment-Partikel enthält.

Wie die DE 44 13 168 A1, die WO 98/39272 und die EP 0 647 885 B1 zeigen, werden keramische Farbzusammensetzungen zum Dekorieren von Keramik- und Glaserzeugnissen verwendet, die im elektrofotographischen Reproduktionsverfahren auf einen Papierträger als Transfermittel aufgetragen werden. Der Papierträger ist mit Gummi-Arabicum, Polyvinylacetat oder Wachs beschichtet. Die auf den Papierträger kopierten, färbenden Substanzen werden nach dem Aufbringen auf dem zu bedruckenden Gegenstand in die glasige oder kera-

10 mische Oberfläche eingebrennt. Dabei verbrennt der Papierträger. Dieses in-direkte Druckverfahren ist umständlich und ein vollständig rückstandloses Verbrennen des Papierträgers ist nicht immer gewährleistet. Diese Rückstände führen oft zu Ausschussware. Die in diesen Druckschriften angegebenen kera-mischen Farben sind speziell für die Dekoration von keramischen Artikeln konzipiert. Auf Spezialglas, Glaskeramiken und Gläsern mit niedrigen ther-mischen Ausdehnungen lassen sich die Farben nicht verwenden.

15 Es ist Aufgabe der Erfindung, einen Toner der eingangs erwähnten Art zu schaffen, der im elektrofotographischen Direktdruck auf Glas-, Glaskeramik- und Keramik-Substraten verwendet werden kann, der auf die besonderen Ge-20 brauchsanforderungen dieser Anwendungen abgestimmt ist und dessen Träger-stoffe beim Einbrennen des Tonerbildes nahezu rückstandslos ausbrennt und dabei ein homogenes Zusammenfließen der Glasfluss- und Farbpigment-Partikel nicht behindert und für die Substrate eine gute, homogene Benetzung gewähr-leistet.

25 Diese Aufgabe wird nach der Erfindung dadurch gelöst, dass der Toner auf-weist: >30 bis 80 Gew. %, insbesondere 45 bis 60 Gew. %, einer speziellen Glasfritte, 0 bis < 20 Gew. %, insbesondere > 5 bis < 20 Gew. % anorgani-sche Pigmente und 20 bis 60 Gew. %, insbesondere > 30 bis 50 Gew. % einer Kunststoff-Matrix. Dieser Toner weist eine Zusammensetzung einer Glasfritte und anorganischen Pigmenten auf, die besonders auf die Bedruckung von Glas, Glaskeramik oder Keramik abestimmt ist. Hierdurch werden die im Stand der 10 Technik nachteiligen Haftungsprobleme bei Bedruckung von Spezialgläsern überwunden. Der Toner kann insbesondere eine thermoplastische Kunststoff-Matrix aufweisen, die im Temperaturbereich von 100° C bis 400° C homogen auf das Substrat aufschmilzt und im Temperaturbereich ab 300° C bis 500° C

- o nahezu rückstandslos verdampft und/oder ausbrennt. Weiterhin kann der Toner Fließhilfsstoffe aufweisen, mit deren Hilfe die Benetzung der zu bedruckenden Substrate gesteuert werden kann.

Die Lösung der Aufgabe stellt eine Abkehr von der Entwicklungsrichtung dar. Es ist das Verdienst des Erfinders, erkannt zu haben, dass gerade die Erniedrigung des Pigmentanteils zu Gunsten der Glasfritte zu verbesserten Druckergebnissen führt.

Die Kunststoff-Matrix als Träger der anorganischen Glasfritten und Pigmente kann durch die Auswahl der Schmelz-, der Zersetzung- und/oder Verdampfungstemperatur des verwendeten Kunststoffes so an den Einbrennvorgang angepasst werden, dass der Kunststoff vor dem Ausbrennen homogen auf das Substrat aufschmilzt und dann verdampft und/oder sich zersetzt und dabei das Zusammenschmelzen der Glasfluss- und Farbpigment-Partikel nicht behindert. Das Tonerbild kann im elektrofotographischen Druck direkt auf das Substrat übertragen werden, wobei ein rückstandsfreies Entfernen des Trägermaterials beim Einbrennvorgang gewährleistet ist.

An dieser Stelle wird ausdrücklich darauf verwiesen, dass sich die Gew. %-Angaben insbesondere bei Einkomponententonern auf das Gesamtgewicht des Toners beziehen. Bei sogenanntem Zwei-Komponententonern, d.h. Toner mit magnetischen Carriern, wird der Carrier nicht bei den Gewichtszusammensetzungangaben berücksichtigt. Üblicherweise werden bei handelsüblichen Zwei-Komponenten-Tonern 3 bis 25 Gew. % Toner verwendet. Der Rest (75 bis 97 Gew. %) macht den Carrier aus.

10 Zur Verdeutlichung: wird beispielsweise Zwei-Komponententonner verwendet, der 10 Gew. % Toner und 90 Gew. % Carrier enthält, so ist der Gew. %-Anteil an Fluss in dem Gesamt-Zwei-Komponententonner erfindungsgemäß in den Grenzen zwischen 3 bis 8 Gew. % (10 Gew. % · 30 Gew. % bzw. 80 Gew. % · 10 Gew. %) belegen. Der Pigmentanteil liegt dementsprechend im Bereich zwischen 0 und 2 Gew. %. Der Bindemittelharzanteil liegt im Bereich zwischen 3 und 5 Gew. %.

15 Denkbar ist auch, dass der Toner mittelbar übertragen wird. Hierbei wird dann ein Transfermittel, beispielsweise ein mit Gummi-Arabicum beschichtetes Papier verwendet.

20 In weiteren Ausgestaltungen besitzt der Toner keine farbgebenden Pigmente, so dass der Anteil der Glasfritte im Bereich zwischen 50 bis 70 Gew. % und der Anteil der Kunststoff-Matrix im Bereich zwischen 30 und 50 Gew. % liegt.

25 Die Kunststoff-Matrix weist nach einer Ausgestaltung Tonerharze auf Acrylatbasis, insbesondere Styrolacrylat, Polymethylmetacrylat auf. Diese Stoffe sind einfach zu verarbeiten und weisen eine gute Haftung auf dem Substrat auf. Außerdem verbrennen diese Stoffe rückstandsfrei.

30 Die Beeinflussung der Depolymerisation, der Schmelz-, der Verdampfungs- und/oder Zersetzungstemperatur kann durch Wahl verschiedener Polymere für die Kunststoff-Matrix erreicht werden. Als geeignete Materialien haben sich Polyvinylalkohol, Polyoxytmethylen, Styrolcopolymeren, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylbutyral, Polyester (ungesättigte und/oder gesättigte oder Mischungen

10 davon), Polycarbonat, Polyvinylpyrrolidon, Vinylimidazol-Copolymere sowie Polyether erwiesen.

15 Dabei kann der Toner in bekannter Weise zur Verbesserung der Bildübertragung bzw. zum rückstandsfreien Zersetzen der Organik zusätzlich Ladungssteuer-stoffe und/oder Oxidationsmittel enthalten. Die beigefügten Oxidationsmittel beschleunigen die thermische Zersetzung der Kunststoff-Matrix.

20 Zur Verbesserung der Benetzung beim Aufschmelzen des Toners auf der in der Regel relativ polaren und glatten, im Gegensatz zu Papier nicht saugfähigen Oberfläche, ist der Toner zusätzlich mit Additiven beschichtet. Über eine geeignete Wahl bekannter Additive kann die Polarität der Toner zwischen un-polar, hydrophob, neutral, polar, hydrophil, und damit die Benetzung der Substrate gesteuert werden. Es kann dabei auf bekannte Fließhilfsstoffe, wie Aerosile und Übertragungshilfsmittel zurückgegriffen werden, um die Qualität des Druckes zu verbessern. Der Anteil derartiger Hilfsstoffe beträgt zwischen 0 und 1,0 Gew. %, typisch zwischen 0,2 und 0,5 Gew. %.

25 Zum Abbau der Polymere (Depolymerisation) können dem Toner Peroxide oder Azoverbindungen beigegeben werden, die jedoch Zersetzungstemperaturen > 150° C aufweisen, damit die Zersetzung nicht schon während der Aufschmelzphase (Fixierungsphase) einsetzt. Weiterhin sind auch anorganische Zuschlagsstoffe möglich, z.B. katalytisch wirkende Pigmente, die die Zersetzung der organischen Kunststoff-Matrix beschleunigen. Beispiele dafür sind sogenannte Perowskite der allgemeinen Form  $ABO_3$ , z.B.  $LaMnO_3$ ,  $LaCoO_3$ ,  $La_aSr_bCo_xMn_yO_{3+\epsilon}$ .

Die nachstehende Tabelle zeigt Ausführungsbeispiele von Glaszusammensetzungen (Fritten oder auch Flüsse), die sich besonders für einen keramischen Toner eignen. Die Gew. %-Angaben beziehen sich jeweils auf die Zusammensetzung der Glasfritte.

Die Glaszusammensetzungen 1 bis 6 sind besonders geeignet für Glas und Glaskeramiken.

	Glas-zusammen-setzung 1	Glas-zusammen-setzung 2	Glas-zusammen-setzung 3	Glas-zusammen-setzung 4	Glas-zusammen-setzung 5	Glas-zusammen-setzung 6
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
<chem>Li2O</chem>	0...6,0	0...5,0	2,0...4,0	0,20	0...3,0	0,1...1,5
<chem>Na2O</chem>	0...5,0	0...5,0	5,0...9,5	0,5,0	0...2,5	7,0...13,0
<chem>K2O</chem>	0...2,0	0...2,5	1,5...4,0	0,5,0	0...8,0	0,1...1,5
<chem>MgO</chem>	0...4,0	0...3,0	0,0...0,5	0,0,5	0...0,5	0,18,5
<chem>CaO</chem>	0...4,0	0...4,0	0,0...0,1	0,1,0	0,5...4,0	
<chem>SiO2</chem>	0...4,0	0...4,0				
<chem>BaO</chem>	0...1,0	0...4,0			0...28,0	2,0...4,0
<chem>ZnO</chem>	0...4,0	0...4,0		0,10,0	1,0...15,0	
<chem>B2O3</chem>	13,0...23,0	15,0...27,0	13,0...20,0	1,0...10,0	4,0...26,0	17,0...22,0
<chem>Al2O3</chem>	3,0...10,0	7,0...20,0	5,0...10,0	0,5...10,0	2,5...18,0	4,0...8,0
<chem>Bi2O3</chem>	0...2,5	0...2,5				
<chem>La2O3</chem>	0...1,3	0...0,9				
<chem>SiO2</chem>	50,0...65,0	43,0...58,0	41,0...59,0	20,0...45,0	40,0...62,0	55,0...65,0
<chem>TiO2</chem>	0...4,0	0...3,0		0...0,5		0...2,0
<chem>ZrO2</chem>	0...4,0	0...4,0	2,0...5,5	0...1,0	0...2,5	
<chem>SnO2</chem>	0...2,0	0...2,0		0...3,0		
<chem>P2O5</chem>	0...1,5	0...2,5				
<chem>Sb2O3</chem>	0...2,0	0...2,5				
<chem>BF3</chem>	0...4,0	0...3,0	0...4,0		0...3,5	
<chem>CeO2</chem>				0...10,0		
<chem>PbO</chem>				20,0...60,0		
<chem>CdO</chem>				0...1,5		
$T_g$ (°C)	400...650	450...650				
$E_g$ (°C)	580...830	600...850				
$V_g$ (°C)	840...1100	880...1150				
$\alpha_{30-700C}$ (10 <sup>-6</sup> K) <2,0		$\alpha_{30-700C}$ (10 <sup>-6</sup> K) 3,5 - 7,0				
$\alpha_{30-700C}$ (10 <sup>-6</sup> K) 3,5 - 8,0						

Spezielle Ausführungsbeispiele für Glaszusammensetzung 1 sind:

	Glaszusammensetzung 1						Ausführungsbeispiel 6 Gew.-%	
	Ausführungsbeispiel 1 Gew.-%	Ausführungsbeispiel 2 Gew.-%	Ausführungsbeispiel 3 Gew.-%	Ausführungsbeispiel 4 Gew.-%	Ausführungsbeispiel 5 Gew.-%	Ausführungsbeispiel 6 Gew.-%		
10	Li <sub>2</sub> O	2,0	3,0	4,4	2,0	2,0	3,3	4,6
	Na <sub>2</sub> O	4,0	2,0		4,0	4,0	4,0	4,1
	K <sub>2</sub> O	1,0	1,0			1,3		
	MgO	2,0		1,2	1,0		1,0	0,9
	CaO			2,0		3,0	0,7	1,3
	SrO	3,0		2,0	1,0		1,4	1,8
	BaO		1,0	1,0				
	ZnO	3,0	1,0	3,0	2,0		1,1	0,2
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,0	17,0	17,6	20,0	22,0	19,9	17,5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	8,8	9,0	6,4	9,8	6,0	6,0
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2,0		1,4		
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,0			2,6		
15	SiO <sub>2</sub>	55,0	61,4	54,0	61,0	52,0	60,5	60,3
	TiO <sub>2</sub>		2,0					
	ZrO <sub>2</sub>	2,0		1,0			1,0	2,1
	SnO <sub>2</sub>				1,0	1,5		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				1,0			
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,8	0,8		0,4		
	F			2,0	0,6		1,1	1,2
20	T <sub>g</sub> (°C)	510	490	485	485	525	475	475
	E <sub>w</sub> (°C)	670	675	685	695	675	660	630
	V <sub>A</sub> (°C)	925	985	885	987	930	900	873
	$\alpha_{20-300°C}$ (10 <sup>-6</sup> ·K)	5,5	5,0	5,3	5,0	5,8	5,5	6,2

Spezielle Ausführungsbeispiele für Glaszusammensetzung 2 sind:

	Glaszusammensetzung 1						Ausführungsbeispiel 6 Gew.-%	
	Ausführungsbeispiel 1 Gew.-%	Ausführungsbeispiel 2 Gew.-%	Ausführungsbeispiel 3 Gew.-%	Ausführungsbeispiel 4 Gew.-%	Ausführungsbeispiel 5 Gew.-%	Ausführungsbeispiel 6 Gew.-%		
5	Li <sub>2</sub> O	4,0	2,0	3,1	2,8	3,0	3,0	
	Na <sub>2</sub> O	3,0	4,0		1,5	1,0		1,6
	K <sub>2</sub> O							7,2
	MgO	1,0	1,0	1,7	0,4	1,5	1,5	
	CaO	2,0	2,0	2,0		2,0	1,5	3,6
	SrO			2,3			2,0	
	BaO				3,7	1,0		
	ZnO	2,0		2,2	1,0	2,0	2,0	1,5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,0	19,0	16,7	17,3	17,5	17,0	24,4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,5	19,0	16,6	17,1	16,0	17,0	17,5
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0,5		
	SiO <sub>2</sub>	55,0	51,0	54,3	52,0	53,0	52,0	42,2
	TiO <sub>2</sub>		2,0		1,9			
	ZrO <sub>2</sub>	0,5		1,1	1,0	1,0	1,0	2,0
	SnO <sub>2</sub>					1,5		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						2,0	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				1,3			
	F						1,0	
	T <sub>g</sub> (°C)	509	533	578	529	539	523	541
	E <sub>w</sub> (°C)	655	741	755	765	724	730	762
	V <sub>A</sub> (°C)	914	1062	1064	1081	1024	1062	1069
	$\alpha_{20-300°C}$ (10 <sup>-6</sup> ·K)	5,65	5,18	4,41	4,86	4,68	4,3	5,89

5

Glaszusammensetzung 7 ist besonders geeignet für Glaskeramik im Sekundärbrand.

	Glas- zusammen- setzung 7	Gew.-%
Li <sub>2</sub> O	2,0...5,0	
Na <sub>2</sub> O	1,0...2,5	
K <sub>2</sub> O	1,0...3,0	
MgO	0...1,5	
BaO	0...4,0	
ZnO	0...1,0	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0...20,0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0...10,0	
SiO <sub>2</sub>	60,0...70,0	
TiO <sub>2</sub>	0...2,0	
ZrO <sub>2</sub>	0...2,0	

10

15

0

Glaszusammensetzung 8 bis 10 ist besonders geeignet für Glas.

	Glas- zusammen- setzung 8	Glas- zusammen- setzung 9	Glas- zusammen- setzung 10
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Li <sub>2</sub> O	0...7,0	2,0...5,0	
Na <sub>2</sub> O	2,0...8,0	5,0...10,0	3,0...10,0
K <sub>2</sub> O	0...5,0		
MgO		0...2,0	0...2,0
CaO	0...3,0	1,0...7,0	2,0...5,0
SrO	0...3,0	0...2,0	
BaO			0,5...3,0
ZnO	2,0...10,0	7,0...13,0	6,0...13,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0...32,0	14,0...26,0	20,0...40,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0...15,0	4,0...16,0	
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0...10,0		
SiO <sub>2</sub>	24,0...40,0	30,0...50,0	45,0...70,0
TiO <sub>2</sub>		0...4,0	0...20
ZrO <sub>2</sub>		0...3,0	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0...0,5
F		0...3,0	0...4,0
PbO			0...2,0

5

Glaszusammensetzung 11 bis 12 ist besonders geeignet für Keramik, Steingut, Bone China und Porzellan.

	Glas-zusammen-setzung 11	Glas-zusammen-setzung 12
	Gew. %	Gew. %
Li <sub>2</sub> O	2,5...4	0,9...7,4
Na <sub>2</sub> O	2,7...7,4	1,6...8,2
K <sub>2</sub> O	2,9...8,0	0,5...6,1
MgO	0...0,5	0...4,0
CaO	0...0,5	0,4...4,5
SrO		0...4,0
BaO	0...0,5	
ZnO	0...1,5	0,4...3,8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,5...18,5	11,0...36,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0...5,0	2,0...14,6
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0...3,0
SiO <sub>2</sub>	53,0...70,0	28,0...69,0
TiO <sub>2</sub>	0...0,5	0...6,0
ZrO <sub>2</sub>	5,5...13,5	1,3...20,6
SnO <sub>2</sub>		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0...0,5	0...10,0
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
F		0...8,0
SO <sub>3</sub>	0...0,5	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0...0,5	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0...0,5	0...1,0
CeO <sub>2</sub>	0...0,5	
PbO		0...1,5
weitere Seltenerd- Metalloxide		0...1,0
T <sub>g</sub> (°C)		270...610
α <sub>20-300°C</sub> (10 <sup>-5</sup> K)		5,0...8,0

Dabei sind zumindest bei den Zusammensetzungsbereichen 1 und 2 Eigen-schaf-ten dieser Glasfritten angegeben, die insbesondere auf die besonderen Anforderungen für die Direktbedruckung von Glaskeramik mit einem Ausdeh-nungskoeffizienten von kleiner als 2x60<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> (im Temperaturbereich von 20 bis

10 700° C) abgestimmt sind. Mischungen der o.g. Glasfritten sind je nach Anwendungsfall ebenfalls denkbar.

Aufgrund der Eigenschaften dieser Glasfritten eignen sich diese daher besonders in Verbindung mit entsprechenden anorganischen Pigmenten zur elektrofotografischen Bedruckung von Spezialglasplatten, wie beispielsweise Kalknatronglas oder Borosilikatglas (gegebenenfalls jeweils zuvor beispielsweise mit  $\text{SiO}_2$  und/oder mit  $\text{TiO}_2$  oder mit einer der o.g. Glasfritten beschichtet, beispielsweise für die Anwendungen Ofenvorsatzscheiben, Backofen-Innenscheiben, Kühl-schrankeinlegeböden, Thekenglas etc., sowie für die Direktbedruckung von Glaskeramik mit niedriger Ausdehnung, z.B. für die Anwendungen Glaskeramik-Kochflächen bzw. -Grillflächen oder Kaminsichtscheiben. Aber auch Keramik-Oberflächen, wie beispielsweise Fliesen oder Sanitärobjekte, lassen sich damit direkt bedrucken. Anforderungen hinsichtlich Abriebsbeständigkeit, Haftung und chemische Beständigkeit werden jeweils mit der Glasfrittenzusammensetzung gemäß der Tabelle besonders berücksichtigt.

Als Farbpigmente kommen typischerweise anorganische Verbindungen, wie beispielsweise Metallocide, Mischphasen Metallocid-Pigmente oder CIC-Pigmente (complex inorganic colour pigments), Einschlusspigmente, Metallpulver oder -flakes, Metallkolloide, Perlglanz- oder Lüsterpigmente auf Basis von Glimmer- oder glasigen oder  $\text{SiO}_2$ - oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen, fluoreszierende Pigmente, mag-netische Pigmente, antikorrosive Pigmente, transparente Pigmente, eingesinterte Pigmente und/oder Mischungen von Pigmenten mit Glasfritten, Pigmente für Vierfarbsatz, usw. oder Mischungen der oben genannten Varianten in Betracht, die bereits hinreichend in der Literatur (z.B. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 2002, 2nd edition, Wiley-Interscience, New York) beschrieben sind.

Industrial Chemistry", Vol. A20, 1992, VCH Publishers, Inc.) beschrieben sind. Die  
10 Pigmente können auf unterschiedlichsten Kristallstrukturen basieren (Rutil, Spinell,  
Zirkon, Baddeleyit, Cassiterit, Korund, Garnet, Sphen, Pyrochlore, Olivin, Phenacit,  
Periklas, Sulfide, Perowskite ...).

Die typische Größe der Glasfluss-Partikel und der anorganischen Pigmente liegt  
5 dabei im Bereich von 0,5 bis 25  $\mu\text{m}$  (D50 Vol.), insbesondere im Bereich von 1 bis  
10  $\mu\text{m}$ . Beispiele für Mahlverfahren zur Herstellung derartiger Partikel sind  
Gegenstrahlmahlungen, Mahlungen in Kugel-, Ringspalt- oder Stiftmühlen.

Die Glasflussteilchen sowie die Pigmente sind aufgrund des Herstellprozesses des  
0 Toners von der Kunststoff-Matrix typischerweise nur teilweise, d.h. un-vollständig  
eingehüllt, und weisen in der Regel eine unregelmäßige Form auf. Dies liegt  
insbesondere daran, dass die anorganischen Bestandteile (Glasfluss und Pigmente)  
gegenüber der organischen Kunststoffmatrix unterschiedliche Bruchzähigkeiten  
5 aufweisen und beim Mahlprozess des Toners bevorzugt an den Korngrenzen  
aufbrechen. Zusatz additive bzw. Fließhilfsstoffe, die später zugegeben werden,  
lagern sich an die Oberfläche der Kunststoffmatrix bzw. an die der frei liegenden  
Fluss- und/oder Pigmentteilchen an.

**A n s p r ü c h e**

1. Keramischer Toner, der mittels elektrofotographischem Druckverfahren auf ein Glas-, Glaskeramik- oder Keramik-Substrat hoher Temperaturbeständigkeit übertragbar und in einem anschließenden Temperatur-prozess einbrennbar ist und der neben Glasfluss-Partikel auch Farb-pigment-Partikel enthält,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er aufweist:  
    >30 bis 80 Gew. %, insbesondere 45 bis 60 Gew. %, einer speziellen Glasfritte, und  
    0 bis <20 Gew. %, insbesondere 5 bis < 20 Gew. % anorganische Pigmente und 20 bis 60 Gew. %, insbesondere >30 bis 50 Gew. % einer Kunststoff-Matrix.
2. Keramischer Toner nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Glasfluss folgende Zusammensetzung aufweist:



3. **Keramischer Toner nach Anspruch 1 oder 2,**  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Toner eine thermoplastische Kunststoff-Matrix aufweist, die im Temperaturbereich von 100° C bis 400° C homogen auf das Substrat aufschmilzt und im Temperaturbereich ab 300° C bis 500° C nahezu rückstandslos verdampft und/oder ausbrennt.
4. **Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 3,**  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kunststoff-Matrix Tonerharze auf Acrylat-Basis, insbesondere Styrolacrylat, Polymethylmethacelat enthält.
5. **Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 4,**  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Kunststoff-Matrix Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyoxymethylen, Styrolcopolymeren, Polyvinylidenfluorid, Polyvinyl-butyrat, Polyester (ungesättigte und/oder gesättigte oder Mischungen davon), Polycarbonat, Polyvinylpyrrolidon, Vinylimidazol-Copolymere und/oder Polyether enthält.
6. **Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 5,**  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er als Zusatzadditive Ladungssteuerstoffe und/oder Oxidationsmittel enthält. zusätzlich Fließhilfsstoffe, wie Aerosile, enthält.

7. Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zusätzlich mit Fließhilfsstoffen, wie Aerosile, beschichtet ist.
8. Keramischer Toner nach Anspruch 6 oder 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Zuastzadditive und die Fließhilfsstoffe in einer Menge von jeweils  
0 bis 1,0 Gew. %, insbesondere 0,2 bis 0,5 Gew. %, zugesetzt sind.
9. Keramischer Toner nach einer der Ansprüche 1 und 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikelgröße der Glasfritte und der Pigmente im Bereich 0,5 bis 25  
 $\mu\text{m}$  (D50 Vol.), insbesondere im Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  liegt.
10. Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Tonerteilchen eine unregelmäßige Form aufweisen und nur teil-  
weise von der Kunststoff-Matrix eingehüllt sind.
11. Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zum Abbau der Polymere Peroxide und/oder Azoverbindungen mit  
Zersetzungstemperaturen  $> 150^\circ \text{C}$  aufweist.

12. Keramischer Toner nach einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Toner auf ein Transfermittel aufbringbar ist.
13. Keramischer Toner nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Transfermittel ein mit Gummi-Arabicum beschichteter Träger,  
beispielsweise ein Papier oder eine Folie ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/14262

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 G03G9/08 G03G9/09 B41M3/12 B44C1/175 G03G13/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 G03G B41M B44C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 751 434 A (RICOH KK) 2 January 1997 (1997-01-02)  page 17 -page 19; examples 2-9 ---	1-3,5,6, 8,9,12, 13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 252 (M-836), 12 June 1989 (1989-06-12) & JP 01 058582 A (KAZUYOSHI KAIKAWA), 6 March 1989 (1989-03-06) abstract -& JP 01 058582 A (KAZUYOSHI KAIKAWA) 6 March 1989 (1989-03-06) example 1 ---	1-6,8-12
X		1-6,8-12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 April 2003

Date of mailing of the international search report

09/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vogt, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14262

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 39272 A (ZIMMER MICHAEL) 11 September 1998 (1998-09-11) page 15, paragraph 2 abstract -----	1
X	DE 197 53 803 A (RICOH KK) 10 June 1998 (1998-06-10) page 3, line 62 page 3, line 51 - line 52 abstract -----	1
X	JP 2001 013713 A (KONICA CORP) 19 January 2001 (2001-01-19) page 4; table 1 & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN , 8 May 2001 (2001-05-08) & JP 2001 013713 A (KONICA), 19 October 2001 (2001-10-19) abstract -----	1
A	WO 98 01793 A (COOKSON MATTHEY CERAMICS PLC ;DUNFORD DOMINIC MANTON (GB); EADON D) 15 January 1998 (1998-01-15) page 25 -page 29; examples 7-12 -----	1
A	EP 0 851 306 A (AGFA GEVAERT NV) 1 July 1998 (1998-07-01) page 12; example 1 abstract -----	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14262

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0751434	A	02-01-1997	JP 9295453 A EP 0751434 A2 JP 9197719 A KR 227926 B1 US 5750299 A		18-11-1997 02-01-1997 31-07-1997 01-11-1999 12-05-1998
JP 01058582	A	06-03-1989	NONE		
WO 9839272	A	11-09-1998	DE 19709011 A1 AT 221865 T CA 2253611 A1 DE 59805077 D1 WO 9839272 A1 EP 0898552 A1 ES 2182296 T3 PT 898552 T		17-09-1998 15-08-2002 11-09-1998 12-09-2002 11-09-1998 03-03-1999 01-03-2003 29-11-2002
DE 19753803	A	10-06-1998	JP 3259026 B2 JP 10246985 A DE 19753803 A1 FR 2756942 A1 JP 2001290304 A US 6165655 A US 5976736 A		18-02-2002 14-09-1998 10-06-1998 12-06-1998 19-10-2001 26-12-2000 02-11-1999
JP 2001013713	A	19-01-2001	NONE		
WO 9801793	A	15-01-1998	AU 3454097 A EP 0910817 A1 WO 9801793 A1 US 6110632 A		02-02-1998 28-04-1999 15-01-1998 29-08-2000
EP 0851306	A	01-07-1998	EP 0851306 A1 DE 69702292 D1 DE 69702292 T2 JP 10217596 A US 6248492 B1 US 5966571 A		01-07-1998 20-07-2000 25-01-2001 18-08-1998 19-06-2001 12-10-1999

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/14262

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
 IPK 7 G03G9/08 G03G9/09 B41M3/12 B44C1/175 G03G13/01

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 G03G B41M B44C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	EP 0 751 434 A (RICOH KK) 2. Januar 1997 (1997-01-02)  Seite 17 -Seite 19; Beispiele 2-9	1-3, 5, 6, 8, 9, 12, 13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 252 (M-836), 12. Juni 1989 (1989-06-12) & JP-01 058582 A (KAZUYOSHI KAIKAWA), 6. März 1989 (1989-03-06) Zusammenfassung -& JP 01 058582 A (KAZUYOSHI KAIKAWA) 6. März 1989 (1989-03-06) Beispiel 1	1-6, 8-12
X		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- \*' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*' T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*' Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. April 2003

09/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2260 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax (+31-70) 340-3016

Befvochtigter Bediensteter

Vogt, C

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14262

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 39272 A (ZIMMER MICHAEL) 11. September 1998 (1998-09-11) Seite 15, Absatz 2 Zusammenfassung —	1
X	DE 197 53 803 A (RICOH KK) 10. Juni 1998 (1998-06-10) Seite 3, Zeile 62 Seite 3, Zeile 51 - Zeile 52 Zusammenfassung —	1
X	JP 2001 013713 A (KONICA CORP) 19. Januar 2001 (2001-01-19) Seite 4; Tabelle 1 & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN , 8. Mai 2001 (2001-05-08) & JP 2001 013713 A (KONICA), 19. Oktober 2001 (2001-10-19) Zusammenfassung —	1
A	WO 98 01793 A (COOKSON MATTHEY CERAMICS PLC ;DUNFORD DOMINIC MANTON (GB); EADON D) 15. Januar 1998 (1998-01-15) Seite 25 -Seite 29; Beispiele 7-12 —	1
A	EP 0 851 306 A (AGFA GEVAERT NV) 1. Juli 1998 (1998-07-01) Seite 12; Beispiel 1 Zusammenfassung —	1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14262

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0751434	A	02-01-1997	JP	9295453 A		18-11-1997
			EP	0751434 A2		02-01-1997
			JP	9197719 A		31-07-1997
			KR	227926 B1		01-11-1999
			US	5750299 A		12-05-1998
JP 01058582	A	06-03-1989		KEINE		
WO 9839272	A	11-09-1998	DE	19709011 A1		17-09-1998
			AT	221865 T		15-08-2002
			CA	2253611 A1		11-09-1998
			DE	59805077 D1		12-09-2002
			WO	9839272 A1		11-09-1998
			EP	0898552 A1		03-03-1999
			ES	2182296 T3		01-03-2003
			PT	898552 T		29-11-2002
DE 19753803	A	10-06-1998	JP	3259026 B2		18-02-2002
			JP	10246985 A		14-09-1998
			DE	19753803 A1		10-06-1998
			FR	2756942 A1		12-06-1998
			JP	2001290304 A		19-10-2001
			US	6165655 A		26-12-2000
			US	5976736 A		02-11-1999
JP 2001013713	A	19-01-2001		KEINE		
WO 9801793	A	15-01-1998	AU	3454097 A		02-02-1998
			EP	0910817 A1		28-04-1999
			WO	9801793 A1		15-01-1998
			US	6110632 A		29-08-2000
EP 0851306	A	01-07-1998	EP	0851306 A1		01-07-1998
			DE	69702292 D1		20-07-2000
			DE	69702292 T2		25-01-2001
			JP	10217596 A		18-08-1998
			US	6248492 B1		19-06-2001
			US	5966571 A		12-10-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**